

УДК 669.76+669.4

Размерные эффекты при смачивании в ультрадисперсных системах

**Чижик С.П., Гладких Н.Т., Ларин В.И., Григорьева Л.К., Дукаров С.В.,
Степанова С.В.**

Abstract - Приведены результаты исследований смачивания в системах с различной степенью дисперсности твердой и жидкой фаз, а также с различным типом межфазного взаимодействия. Исследовано смачивание в системах жидкий металл – аморфный углерод и жидкий металл – твердая металлическая пленка – ионный кристалл при изменении размеров капель и толщин пленок-подложек в пределах $3\text{--}10^5$ нм и $2\text{--}100$ нм соответственно. Установлено, что для систем типа металл – аморфный углерод уменьшение размера частиц и толщины пленок углерода приводит к размерному эффекту при смачивании, что является следствием уменьшения поверхностной энергии соответствующей дисперсной фазы. Для систем типа металл – металл – ионный кристалл также наблюдаются размерные эффекты при смачивании, но обусловленные в основном изменением характера межфазного взаимодействия в дисперсных фазах. По экспериментальным данным получены параметры, определяющие зависимость поверхностной энергии малых частиц от их размера.

Dimensional Effects at Wetting in High-Dispersion Systems

**Chizhik S. P., Gladkikh N. T., Larin V. I., Grigor'eva L. K., Dukarov S. V.,
Stepanova S. V.**

Wetting in the metal – amorphous carbon and metal – metal – ionic crystal systems has been studied as a function of dispersivity of liquid and solid phases and of character of the interphase interaction. It is found that high-dispersion systems exhibit dimensional effects at wetting due to the dependence of the surface energies of the corresponding microphases on the characteristic size.

УДК 669.76+669.4

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ СМАЧИВАНИИ В УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

Чижик С. П., Гладких Н. Т., Ларин В. И., Григорьева Л. К.,
Дукаров С. В., Степанова С. В.

Характер и направленность физико-химических процессов на границе раздела твердой и жидкой фаз (адгезионное взаимодействие, смачивание, растекание и т. д.) определяются в значительной мере величинами соответствующих поверхностных энергий. Для макросистем эти величины известны, что в большинстве случаев позволяет *a priori* определить характер и степень межфазного взаимодействия. В настоящее время значительное внимание уделяется системам с дисперсными (10^3 – 10^5 нм) либо ультрадисперсными (10–100 нм) фазами, для которых наблюдается отличие физико-химических констант от аналогичных свойств массивных материалов [1, 2]. В частности, значительный теоретический и практический интерес представляют капиллярные свойства ультрадисперсных систем. Согласно имеющимся теоретическим и экспериментальным данным, поверхностная энергия объектов размером 10–100 нм отлична от энергии массива. Литературные данные о поверхностной энергии и характере ее размерной зависимости неоднозначны. В связи с этим, учитывая практическую важность знания капиллярных свойств микрообъектов, представляется необходимым исследование смачивания в дисперсных системах. В частности, представляет интерес получение данных о величинах поверхностной энергии для малых частиц и ультратонких пленок.

Условия равновесия жидкой капли на твердой подложке определяются величинами поверхностной энергии контактирующих фаз — твердой подложки σ_t , жидкой капли $\sigma_{ж}$ и межфазной энергии капли — подложка $\sigma_{тж}$ —, которые связаны соотношением Юнга

$$\cos \theta = (\sigma_t - \sigma_{тж}) / \sigma_{ж}, \quad (1)$$

где θ — краевой угол смачивания.

Из формулы (1) следует, что для ультрадисперсных систем (УДС) можно ожидать размерных эффектов при смачивании, обусловленных зависимостью поверхностной энергии дисперсной фазы (твердой или жидкой) от ее характерного размера: толщины подложки или радиуса жидких капель. В связи с этим исследования смачивания в зависимости от степени дисперсности контактирующих фаз должны дать информацию о размерной зависимости поверхностной энергии соответствующей фазы, что весьма сложно сделать другими экспериментальными методами.

В настоящей работе приведены результаты исследования смачивания в зависимости от размеров жидких капель и толщины пленок-подложек. Для получения сведений по возможности более общего характера изучали системы с различным типом межфазного взаимодействия.

Исследования выполнены на островковых металлических пленках, получаемых конденсацией в вакууме по механизму пар — жидкость. В различных экспериментах степень вакуума при препарировании пленок изменялась в пределах 10^{-5} – 10^{-7} Па. Подробно методы препарирования пленок и методики определения θ описаны ранее [3, 4].

Результаты и их обсуждение

Размерные эффекты при смачивании в химически инертных системах металл — аморфный углерод и металл — аморфный кремний. Выполнены исследования смачивания в системах металл (Sn, Bi, Pb, Au) — аморфная пленка углерода и Pb — аморфная пленка кремния в зависимости от размера частиц, а также в системах металл (In, Sn, Pb) — свободная углеродная пленка и в системе Sn—C—KCl в зависимости от толщины пленки углерода. Получено, что при размерах $R > 10^2$ нм и толщине углеродных пленок $t > 20$ нм сохраняются закономерности смачивания и адгезионного взаимодействия, характерные для соответствующих систем в массивном состоянии [5, 6]. При размерах частиц $R < 30$ нм и толщинах

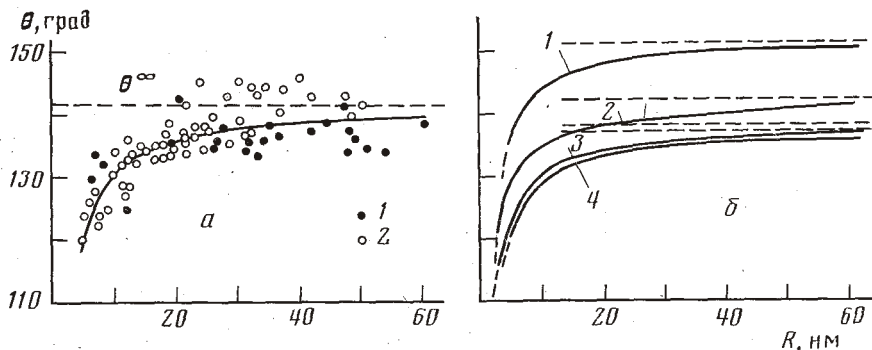


Рис. 1. Зависимость $\theta(R)$ для систем металлическая капля — аморфная подложка: а — Pb—C (1 — данные по свертке, 2 — по фотометрированию); б — Sn—C (1), Bi—C (2), Au—C (3), Pb—Si (4) (кривые 1–4 соответствуют аппроксимации экспериментальных точек соотношением (7))

пленок углерода $t < 10$ нм наблюдаются существенные отличия степени смачивания от массивных образцов, что является проявлением размерного эффекта при смачивании.

Рассмотрим данные по размерному эффекту для систем с ультрадисперсной жидкой фазой. Для всех исследованных систем получено, что при размерах частиц $R < 30$ нм величина угла θ уменьшается с уменьшением размеров частиц, так что $\Delta\theta = 20^\circ$ при $R \approx 4-5$ нм (здесь $\Delta\theta = \theta_\infty - \theta$ и θ_∞ — краевой угол при $R \rightarrow \infty$). Экспериментальные зависимости $\theta(R)$ для исследованных систем приведены на рис. 1.

Имеющиеся в литературе немногочисленные данные по зависимости $\theta(R)$ противоречивы. Так, например, в работе [7] исследовано смачивание малыми каплями диффузионного вакуумного масла и гексахлорида титана тонких нитей асбеста и окиси ванадия (обе системы соответствуют случаю $\theta_\infty < 90^\circ$) и показано, что уменьшение размера капель, как и диаметра нитей, приводит к уменьшению θ . Объяснение эффекта авторами работы [7] состояло в том, что при размерах капель, сравнимых с радиусом действия межмолекулярных сил в жидкости, изменяется степень межфазного взаимодействия, что приводит к уменьшению θ . Согласно результатам более поздней работы [8], в которой изучалось смачивание в системах Au—C и Ag—C значения для частиц размером 5–10 нм не отличаются от соответствующих величин в массиве, т. е. зависимости $\theta(R)$, по данным работы [8], не наблюдается. Анализ использованной в работе [8] методики получения и последующей обработки образцов показывает, что этот результат наиболее вероятно обусловлен отличием степени равновесности формы для частиц различного размера вследствие их незавершенной твердофазной коалесценции. Этот вывод подтверждается приводимыми в работе [8] микроснимками профилей частиц. Ука-

запными работами ограничиваются экспериментальные исследования размерного эффекта, имеющиеся в литературе. Вместе с тем, в связи с возросшим в настоящее время интересом исследователей и технологов к свойствам УДС, очевидно необходима необходимость проведения детальных исследований капиллярных явлений на границах макро- и микрофаз.

Теоретически размерный эффект рассмотрен впервые в работе [9], где решена задача о равновесной форме малой капли на подложке с учетом зависимости поверхностной энергии жидкой капли от ее радиуса кривизны и получено выражение для краевого угла малой капли

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{т}} - \sigma_{\text{тж}}^{\infty}}{\sigma_{\text{ж}}^{\infty} (1 - 2\alpha/R)} \quad (2)$$

Здесь $\sigma_{\text{ж}}^{\infty}$ и $\sigma_{\text{тж}}^{\infty}$ — поверхностные энергии капли и межфазной границы капля — подложка при $R \rightarrow \infty$; α — параметр, определяющий размерную зависимость поверхностной энергии, так что в соответствии с работой [10]

$$\sigma_{\text{ж}} = \sigma_{\text{ж}}^{\infty} (1 - \alpha/R). \quad (3)$$

С микроскопической точки зрения параметр α имеет смысл радиуса действия молекулярных сил (радиуса экранирования для металлов). В термодинамике поверхностных явлений [11] α определяется как разность радиусов эквимолекулярной поверхности $R_{\text{э}}$ и поверхности натяжения $R_{\text{н}}$. Из формулы (3) следует, что $\partial \sigma_{\text{ж}} / \partial R = \alpha \sigma_{\text{ж}}^{\infty} / R^2$, поэтому знак параметра α определяет характер размерной зависимости поверхностной энергии малых капель. Нет единого мнения относительно знака параметра α для металлов [10–17], однако приведенный в работе [18] анализ экспериментальных данных по исследованию различных свойств малых частиц (период решетки [19], плавление [20], испарение [21, 22], смачивание [3, 18]) позволяет предположить, что наиболее вероятный результат $\alpha > 0$. К такому же выводу приводит анализ результатов по размерному эффекту сжатия и плавления малых частиц на основе вакансионного механизма размерных эффектов в УДС [23].

Таким образом, при $\alpha > 0$ из соотношения (2) следует различный знак производной $\partial \theta / \partial R$ для различных систем, т. е. при $\theta_{\infty} < 90^\circ$ значение $\partial \theta / \partial R > 0$, а при $\theta_{\infty} > 90^\circ$ значение $\partial \theta / \partial R < 0$. Такой вывод противоречит данным настоящей работы, полученным для ряда систем. В работе [3] показано, что указанные противоречия могут быть устранены, если в задаче о нахождении равновесной формы малой частицы на подложке учесть размерную зависимость не только поверхностной энергии микрочастицы $\sigma_{\text{ж}}(R)$, но и межфазной границы микрочастица — подложка $\sigma_{\text{тж}}(R)$. Решение задачи о минимизации свободной поверхностной энергии системы микрочастица — подложка с учетом зависимостей $\sigma_{\text{ж}}(R)$ и $\sigma_{\text{тж}}(R)$ позволяет получить уравнение для краевого угла малой капли на массивной подложке вида

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{т}} - (\sigma_{\text{тж}} - R \partial \sigma_{\text{тж}} / \partial R)}{\sigma_{\text{ж}} - R \partial \sigma_{\text{ж}} / \partial R}. \quad (4)$$

Учитывая формулу (3) и принимая для $\sigma_{\text{тж}}$ зависимость от размера вида [3]

$$\sigma_{\text{тж}} = \sigma_{\text{тж}}^{\infty} (1 - \beta/R) \quad (5)$$

(β — параметр, имеющий смысл, аналогичный α), получим из соотношения (4) выражение для $\theta(R)$ в явном виде:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{т}} - \sigma_{\text{тж}}^{\infty} (1 - 2\beta/R)}{\sigma_{\text{ж}} (1 - 2\alpha/R)}. \quad (6)$$

Из формулы (6) следует, что при выполнении неравенства $\beta > \alpha(1 - \sigma_{\text{т}} / \sigma_{\text{ж}}^{\infty}) > 0$ размерный эффект будет проявляться в увеличении степени смачивания ($\partial \theta / \partial R < 0$) как для систем с $\theta_{\infty} > 90^\circ$, так и при $\theta_{\infty} < 90^\circ$. Это

следствие подтверждается результатами настоящей работы, а также данными работы [7].

Соотношение (6) может быть использовано для обработки данных по размерному эффекту, полученных для систем металл — аморфный углерод. В частности, из экспериментальных зависимостей $\theta(R)$ с использованием соотношения (6) можно получить сведения о параметрах α , β для металлов, т. е. установить размерные зависимости поверхностных энергий $\sigma_{ж}$ и $\sigma_{тж}$. Из формулы (6) следует, что зависимость $\theta(R)$ в координатах

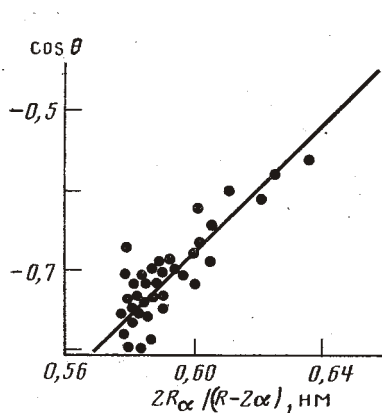


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\theta(R)$ для системы Pb—C

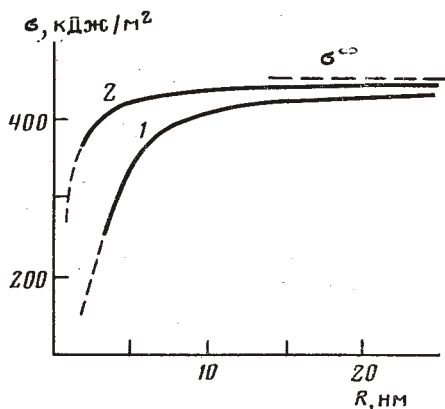


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость поверхностной энергии жидкой капли от размера частиц: 1 — данные по размерному эффекту, 2 — по испарению [22]

$\cos \theta - 2R\alpha/(R-\alpha)$ должна быть линейной, что подтверждается полученными данными, представленными на рис. 2 (система Pb—C). Параметр α определяется из эмпирического соотношения $\alpha \approx 0,91(V_s/N_a)^{1/3}$ (где V_s — атомный объем, N_a — число Авогадро) [24]. Используя соотношение (6) и полученные зависимости $\theta(R)$, нашли значения параметров $\sigma_{тж}^\infty$ и β для различных систем (табл. 1). Следует отметить вполне удовлетворительное согласие величины межфазной энергии $\sigma_{тж}^\infty$ для системы Au—C

Таблица 1

Результаты по размерному эффекту для систем металл — аморфный углерод

Система	θ_∞ , град	$\sigma_{ж}^\infty$, мДж/м²	$\sigma_{тж}^\infty$, мДж/м²	α , нм	β , нм
Sn — C	150,0	531	574	0,26	0,55
Bi — C	142,2	376	407	0,30	0,50
Pb — C	141,6	450	463	0,29	0,83
Au — C	138,4	1130	955	0,24	0,77

с данными работы [25], где величина $\sigma_{тж}^\infty$ определена независимым способом по методике многофазного равновесия. На рис. 1, б приведены зависимости $\theta(R)$, аппроксимированные соотношением (6) с соответствующими параметрами α и β , полученными из приведенного анализа экспериментальных данных.

В заключение рассмотрения размерного эффекта в системах типа металл — аморфный углерод с дисперсной жидкой фазой следует сделать следующие замечания. Во-первых, для исследованных металлов величина параметра α близка к теоретическому значению $\alpha=0,3$ нм, получен-

ному в рамках электронной теории поверхностной энергии металлов [26]. Во-вторых, оценки показывают, что при $\alpha=0,3$ нм понижение поверхностной энергии существенно для частиц размером 1–2 нм, т. е. при указанных размерах $\sigma/\sigma_\infty=0,6$ нм. На рис. 3 приведена зависимость $\sigma_{\text{ж}}(R)$ для Pb, рассчитанная по формуле (4). Следует отметить, что качественно результаты по зависимости $\sigma(R)$, полученные в настоящей работе из данных по размерному эффекту, хорошо согласуются с данными экспериментов по испарению малых частиц [22] (кривая 2 на рис. 3).

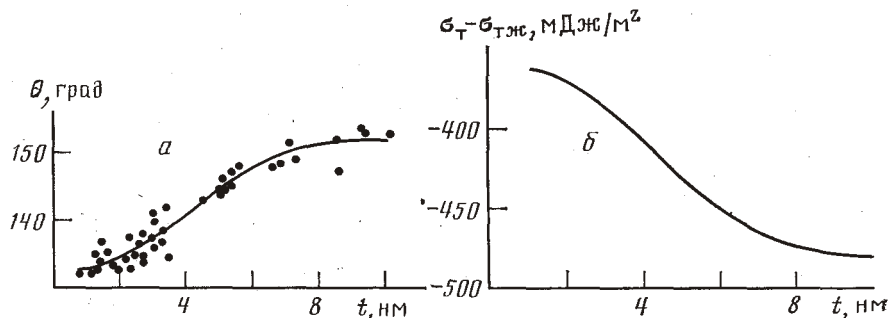


Рис. 4. Зависимость краевого угла (а) и адгезионного натяжения (б) от толщины углеродной пленки для системы Sn–C–KCl

Таким образом, из приведенных данных следует, что с уменьшением размера жидких капель краевой угол смачивания уменьшается, что является следствием уменьшения поверхностной энергии малых частиц.

Представляет интерес исследование смачивания в системах с ультрадисперсной твердой фазой. Моделью такой системы является трехкомпонентная система типа жидкий металл – тонкая пленка – массивная подложка. Изменяя толщину пленки промежуточного слоя от минимальных значений, обеспечивающих его сплошность, до толщин, когда пленку можно рассматривать как массивный материал, можно исследовать размерный эффект, связанный с возможным изменением поверхностной энергии тонкой пленки при уменьшении ее толщины. Ранее зависимость угла θ от толщины промежуточного слоя исследована для ряда систем и показано, что характер смачивания может существенно определяться толщиной промежуточного слоя [26, 27]. Этот эффект объяснен авторами указанных работ несплошностью пленки – подслоя, причем так, что степень гетерогенности подложки зависела от толщины подслоя. Решение этой задачи, кроме указанных научных аспектов, представляет несомненный технологический интерес, поскольку дает возможность направленно управлять процессами смачивания в различных контактных системах.

В настоящей работе для экспериментов выбрана система Sn–C–KCl, в которой толщину углеродной пленки изменяли в пределах $2 \text{ нм} < t < 30 \text{ нм}$. Образцы препарировали конденсацией в вакууме 10^{-6} Па; геометрию взаимного расположения испарителей и подложки выбирали такой, чтобы в одном эксперименте получить образцы с существенной различной толщиной пленок углерода. Измерения углов проводили на закристаллизовавшихся каплях размером более 40 нм, чтобы исключить зависимость $\theta(R)$. Установлено, что при малых толщинах пленок углерода величины θ стремятся к значению, соответствующему смачиванию чистой подложки, т. е. $\theta(\text{Sn–C–KCl}) \rightarrow \theta(\text{Sn–KCl})$ при $t \rightarrow 0$, а при больших t угол θ соответствует смачиванию жидкими металлами материала пленки, т. е. $\theta(\text{Sn–C–KCl}) \rightarrow \theta(\text{Sn–C})$ при $t \rightarrow \infty$ (рис. 4). Интервал толщин пленок углерода, в котором происходит изменение θ в крайних пределах составляет $2,5 \text{ нм} < t < 7 \text{ нм}$. Электронно-микроскопические исследования структуры чистых пленок углерода, а также литературные данные

[28] показывают сплошность пленок углерода вплоть до толщин 1,5–2 нм. Это позволяет предположить, что зависимость $\theta(t)$ в соответствии с формулой (1) обусловлена изменением поверхностной энергии углеродных пленок с уменьшением их толщины. Так как при уменьшении t изменяется не только поверхностная энергия собственно пленки σ_t , но и межфазная энергия границы пленка — частица $\sigma_{тж}$, то зависимость $\theta(t)$ в системе Sn—C—KCl, строго говоря, отражает изменение адгезионного натяжения $\sigma_t - \sigma_{тж}$ при уменьшении толщины углеродной пленки, находящейся на кристалле KCl. На рис. 4 приведена зависимость адгезионного натяжения от толщины пленок углерода для системы Sn—C—KCl,

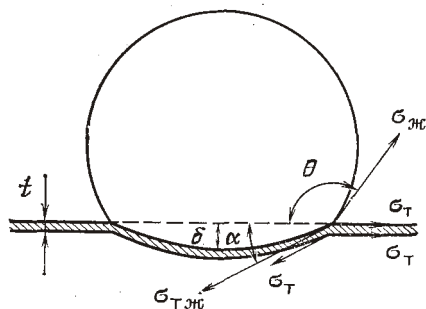
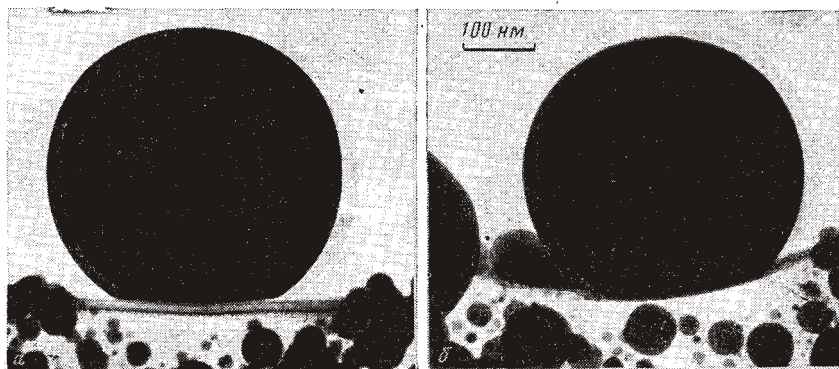


Рис. 5. Микроснимки профилей закристаллизовавшихся капель олова на углеродных пленках толщиной 20 (а) и 10 нм (б) и схема жидкой капли на свободной тонкой пленке (в)

рассчитанная из данных по $\theta(t)$. Увеличение адгезионного натяжения при уменьшении толщины углеродной пленки свидетельствует об уменьшении поверхностной энергии последней, если предположить, что межфазная энергия границы тонкая пленка — капля уменьшается при уменьшении толщины, как это имеет место для границы микрочастица — подложка [3].

Поскольку при интерпретации результатов по смачиванию в трехкомпонентных системах жидкость — тонкая пленка — массивная подложка трудно разделить эффекты, связанные собственно с толщиной пленки и с влиянием массивной подложки, целесообразно провести исследования смачивания тонких свободных пленок в зависимости от их толщины. Изучено смачивание тонких свободных пленок углерода толщиной 3–30 нм химически инертными к углероду металлами (In, Sn, Pb). Толщину пленок углерода определяли непосредственно по электронно-микроскопическим снимкам сверток (рис. 5, а).

Получено, что величина краевого угла уменьшается при уменьшении толщины пленок углерода (рис. 6). Интервал толщин пленок углерода, в котором наблюдается зависимость $\theta(t)$, составляет для всех систем 4–20 нм, а при $t > 30$ нм угол смачивания выходит на постоянное значение θ_∞ , соответствующее смачиванию компактного материала. Анализ

профилей микрокапель на свободных пленках различной толщины показывает, что пленка деформируется каплей (рис. 5), а величина деформации зависит от толщины пленки.

Для интерпретации полученных данных следует рассмотреть условия равновесия капли, которые могут быть получены следующим образом. Часть свободной энергии, обусловленная взаимодействием капли с пленкой, определяется выражением

$$F = \sigma_{ж} S_{ж} + (\sigma_t + \sigma_{тж}) S_{тж} - 2\sigma_t S + f S_{тж}, \quad (7)$$

где $S_{ж}$ и $S_{тж}$ — площади ограничивающих каплю поверхностей, S — площадь сечения капли в плоскости пленки, $f(t, \alpha)$ — удельная энергия де-

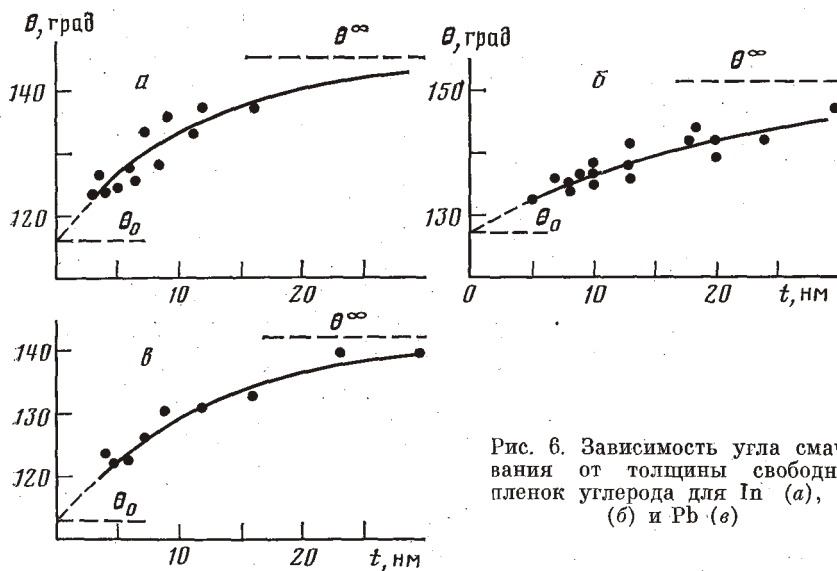


Рис. 6. Зависимость угла смачивания от толщины свободных пленок углерода для In (а), Sn (б) и Pb (в)

формации пленки. Уравнения равновесия капли на деформированной пленке можно получить из условий минимума свободной энергии системы капля — пленка ($\partial F / \partial \theta = 0$, $\partial F / \partial \alpha = 0$, где α — угол прогиба пленки (рис. 5, в)):

$$\sigma_{ж} \sin \theta = (\sigma_t + \sigma_{тж}) \sin \alpha + \varphi(\alpha, t), \quad (8)$$

$$\sigma_{ж} \cos \theta + (\sigma_t + \sigma_{тж}) \cos \alpha + \psi(\alpha, t) = 2\sigma_t,$$

где $\varphi(\alpha, t)$ и $\psi(\alpha, t)$ — слагаемые, учитывающие энергию деформации пленки.

Анализ показывает, что решение этой задачи в общем виде затруднительно, поскольку, согласно оценкам и экспериментальным данным, деформация пленок не является малой, поэтому нет оснований полагать ее упругой. Однако задачу можно упростить, если принять во внимание, что энергия связи на один атом уменьшается при уменьшении толщины пленки t [29] и, согласно оценкам, слагаемыми φ и ψ при малых толщинах можно пренебречь по сравнению с поверхностной энергией контактирующих фаз. Это предположение соответствует случаю смачивания капель жидкоподобной пленки, когда деформация происходит без затрат энергии. Следовательно, вместо соотношений (8) можно записать систему уравнений

$$\sigma_{ж} \sin \theta_0 = (\sigma_t + \sigma_{тж}) \sin \alpha,$$

$$\sigma_{ж} \cos \theta_0 + (\sigma_t + \sigma_{тж}) \cos \alpha = 2\sigma_t, \quad (9)$$

$$\sigma_{ж} \cos \theta_\infty = \sigma_t - \sigma_{тж}.$$

Здесь θ_0 соответствует смачиванию тонкой жидкоподобной пленки, т. е. $\theta_0 = \theta(t)$ при $t \rightarrow 0$. Из соотношений (9) получим выражение для σ_t :

$$\sigma_t = \frac{\sigma_{ж} \sin^2 \theta_{\infty}}{4(\cos \theta_0 - \cos \theta_{\infty})}. \quad (10)$$

Таким образом, из экспериментальной зависимости $\theta(t)$ для свободных пленок можно определить величины θ_0 и θ_{∞} и, воспользовавшись данными по поверхностной энергии $\sigma_{ж}$, найти значение поверхностной энергии свободной пленки. Для нахождения величины θ_0 необходимо иметь интерполяционную формулу зависимости $\theta(t)$, которая может быть получена методом численной обработки экспериментальных данных. В табл. 2 приве-

Таблица 2

Результаты по смачиванию свободных тонких пленок

Система	θ_{∞} , град	θ_0 , град	$\sigma_{ж}$, мДж/м ²	σ_t , мДж/м ²
In - C	145	116	559	121±30
Sn - C	151	127	540	118±30
Pb - C	142	113	450	113±30

дены значения поверхностной энергии тонких углеродных пленок, полученные из формулы (10) по экспериментальным данным $\theta(t)$ для исследованных систем, которые хорошо согласуются между собой. Полученные величины σ_t относятся к пленкам толщиной 5—15 нм и являются верхним пределом значений поверхностной энергии углеродных пленок, поскольку величина энергии деформации, строго говоря, становится пренебрежимо малой лишь при $t \rightarrow 0$, что экспериментально нереализуемо. Следует заметить, что, согласно косвенным оценкам, по различным экспериментальным данным величина поверхностной энергии графита составляет 90—120 мДж/м² [30].

Анализ результатов показывает, что предсказываемая теоретически [31] зависимость поверхностной энергии тонкой пленки от ее толщины является эффектом второго порядка по сравнению с деформацией пленки и для нахождения зависимости $\sigma(t)$ по данным смачивания тонких свободных пленок необходимо знать конкретный вид функций φ и ψ .

Следовательно, анализ экспериментальных данных по смачиванию тонких свободных пленок с учетом их деформации позволяет оценить значение поверхностной энергии тонкой пленки, что невозможно сделать другими известными методами.

Размерные эффекты при смачивании в дисперсных системах типа жидкий металл — тонкая металлическая пленка. Исследование смачивания в УДС металл — металл в зависимости от степени дисперсности жидкой и твердой фаз представляет научный и технологический интерес, поскольку дает возможность изучить влияние геометрических и физико-химических параметров на контактное взаимодействие и позволяет целенаправленно управлять смачиванием для различных систем. Среди факторов, определяющих смачивание в дисперсных системах металл — металл, кроме размерных эффектов, связанных с зависимостью поверхностной энергии от размеров фаз, можно выделить следующие: несплошность пленки промежуточного слоя и связанная с ней гетерогенность подложки; растворимость компонентов и образование химических соединений на границе твердой и жидкой фаз; окисление металлической пленки, степень которого будет определяться физико-технологическими параметрами препарирования образцов; для поликристаллических пленок следует ожидать зависимости смачивания от соотношения характерных размеров жидких капель и кристаллических зерен в пленке-подложке.

Таким образом, процессы смачивания в УДС определяются целым рядом параметров, разделить которые весьма сложно. Для решения этой задачи проведены исследования смачивания в системах Sn-Al-KCl, Bi-Fe-KCl, Pb-Ni-NaCl и Pb-Ni-Si в зависимости от толщины металлической пленки ($5 \text{ нм} < t < 200 \text{ нм}$) и размера жидких капель ($5 \text{ нм} < R < 10^4 \text{ нм}$). Выбор системы и пределов изменения параметров t и R обусловлен необходимостью получения по возможности наиболее обобщающих данных. Согласно работе [32], указанные системы существенно различаются характером взаимодействия: Bi-Fe — полная нерастворимость в твердом и жидком со-

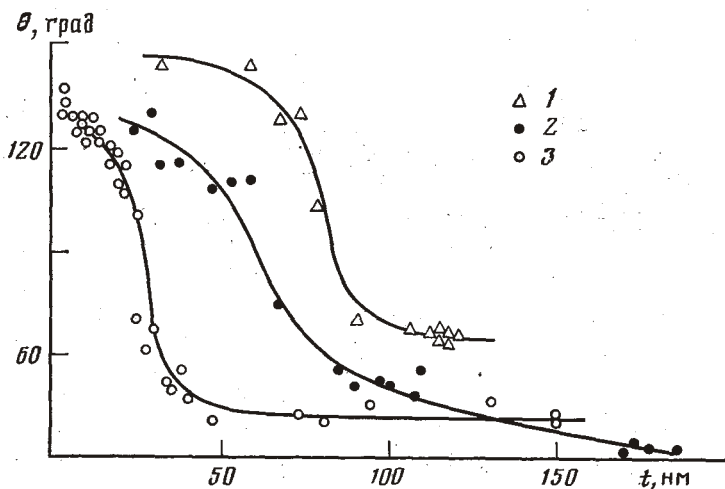


Рис. 7. Зависимость $\theta(t)$ для систем: 1 — Bi-Fe, 2 — Sn-Al, 3 — Pb-Ni

стоянии, Sn-Al — растворимость $\approx 0,5$ вес. % Al в Sn и Pb-Ni — растворимость до 4 вес. % Ni в Pb.

Образцы для исследований препарировали следующим образом. На сколы монокристалла KCl (либо NaCl) в вакууме $10^{-5} - 10^{-6}$ Па конденсировалась металлическая пленка переменной толщины (Al, Fe, Ni), на которую без нарушения вакуума по механизму пар — жидкость конденсировался исследуемый металл (Sn, Bi, Pb). После охлаждения в вакууме пленки с закристаллизовавшимися каплями исследовали с помощью электронной и оптической микроскопии. При этом установлено, что угол смачивания θ зависит как от толщины пленок, так и от размера частиц при постоянной толщине.

На рис. 7 представлены зависимости угла θ от толщины пленок t для исследованных систем. Степень смачивания существенно определяется толщиной пленок, но интервал толщин, в котором происходит изменение θ , оказывается различным для разных систем. Анализ полученных данных показывает, что зависимость $\theta(t)$ для разных систем обусловлена различными механизмами. Рассмотрим результаты более подробно.

В системе Pb-Ni-NaCl в интервале толщин пленок никеля $5 \text{ нм} < t < 40 \text{ нм}$ происходит изменение θ в пределах $\theta(\text{Pb-Ni-NaCl}) \rightarrow \theta(\text{Pb-NaCl})$ при $t < 5 \text{ нм}$ и $\theta(\text{Pb-Ni-NaCl}) \rightarrow \theta(\text{Pb-Ni})$ при $t > 40 \text{ нм}$, т. е. при малых толщинах пленок величины стремятся к значению, соответствующему смачиванию чистой подложки NaCl, а при больших t угол θ соответствует смачиванию жидким металлом пленки Ni в массивном состоянии. Электронно-микроскопические и электронографические данные показывают, что зависимость $\theta(t)$ в основном обусловлена растворением Ni в Pb, которое приводит к несплошности пленок Ni, т. е. при некоторых толщинах пленок подложка становится гетерогенной. Поскольку растворимость в системе

Pb—Ni ограничена, то степень гетерогенности подложки будет зависеть от толщины пленки Ni, что и обуславливает наблюдаемую зависимость $\theta(t)$.

Для системы Bi—Fe—KCl, которая характеризуется полной нерастворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях, также наблюдается зависимость $\theta(t)$, но при значительно больших толщинах пленок Fe, чем для системы Pb—Ni—NaCl. Из данных, представленных на рис. 7, следует, что при толщинах пленок железа $t < 60$ нм значение угла $\theta \approx 145^\circ$, т. е. существенно превышает величину для системы Bi—KCl ($\theta \approx 120^\circ$). Это означает, что верхний предел смачивания в системе Bi—Fe—KCl нельзя объяснить несплошностью пленок Fe. В соответствии с электронно-микроскопическими данными и результатами качественного электронографического

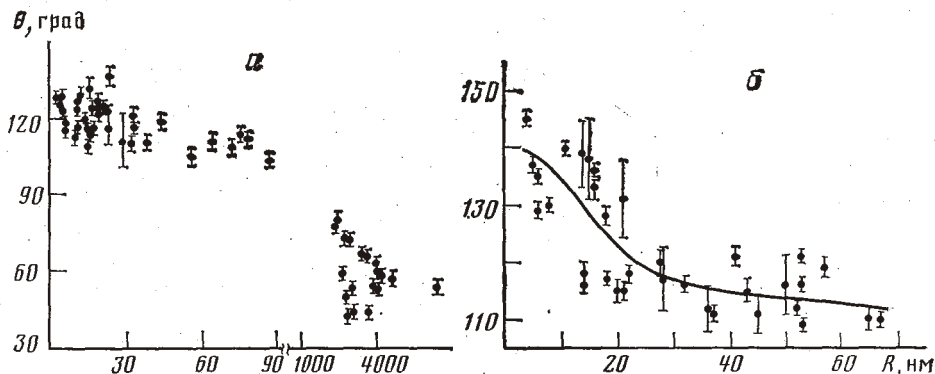


Рис. 8. Зависимость $\theta(R)$ в системе Sn—Al—KCl для пленок Al толщиной 110 (а) и 40 нм (б)

анализа зависимость $\theta(t)$ в данной системе вызвана окислением пленок Fe, которое может происходить по механизму окисления межфазной границы металл — щелочно-галогидный кристалл [33], а также за счет поступления кислорода из остаточной атмосферы вакуумной камеры. В связи с этим более тонкие пленки могут иметь слой окисла большей толщины и, следовательно, для них межфазное взаимодействие на границе капля — подложка будет более ослаблено. Это должно приводить к возрастанию угла смачивания при уменьшении толщины пленок Fe в системе Bi—Fe—KCl.

Система Sn—Al—KCl характеризуется слабой растворимостью Al в Sn и в этом смысле является промежуточной среди рассмотренных выше. Полученные результаты по $\theta(t)$ для этой системы показывают, что изменение угла θ происходит в значительно более широком интервале толщин пленок Al (30—150 нм). Электронно-микроскопические исследования двухслойных пленок Sn—Al и электронографические данные по структуре пленок Al различной толщины показывают, что зависимость $\theta(t)$ обусловлена двумя механизмами: растворением Al в каплях Sn и окислением пленок с образованием окисла Al_2O_3 .

В настоящей работе на примере системы Sn—Al—KCl выполнены исследования смачивания в зависимости от размера жидких капель при фиксированных толщинах пленок подслоя. Установлено, что θ растет с уменьшением размера частиц. На рис. 8 представлена зависимость $\theta(R)$ для пленок Al толщиной 110 и 40 нм. На пленке Al ($t=110$ нм) угол θ изменяется от 50° для капель размером несколько микрон до 110° для капель с радиусом 30—40 нм. При $t=40$ нм капли размером 25—40 нм имеют примерно такой же угол смачивания. Для частиц Sn при $R < 20$ нм наблюдается увеличение θ с уменьшением радиуса капель в отличие от систем металл — углерод. Аналогичное увеличение угла θ при уменьшении размеров частиц установлено и для систем Bi—Fe—KCl.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Морохов И. Д., Трусов Л. И., Лаповок В. Н.* Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат, 1984. 224 с.
2. *Петров Ю. И.* Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 359 с.
3. *Гладких Н. Т., Ларин В. И., Усатенко О. В.* Физика и химия обработки материалов, 1979, № 2, с. 96.
4. *Дукаров С. В., Степанова С. В.* Вестн. Харьковского ун-та, 1984, № 260, с. 84.
5. *Найдич Ю. В.* Контактные явления в металлических расплавах. Киев: Наук. думка, 1972. 196 с.
6. *Сумм В. Д., Горюнов Ю. В.* Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.
7. *Петрянов И., Розенблюм Н.* Докл. АН СССР, 1948, т. 61, с. 661.
8. *Пилянкевич А. Н., Мельникова В. А.* В кн.: Адгезия расплавов и пайка материалов. Киев: Наук. думка, 1980, вып. 5, с. 19.
9. *Щербаков Л. М., Рязанцев П. П.* Журн. физ. химии, 1960, т. 34, с. 2120.
10. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 42.
11. *Русанов А. И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. М.: Химия, 1967, с. 185.
12. *Tolman R. C. J.* Chem. Phys., 1949, v. 17, p. 333.
13. *Buff F. R. J.* Chem. Phys., 1951, v. 19, p. 1591.
14. *Задумкин С. Н.* Журн. физ. химии, 1961, т. 35, с. 2818.
15. *Белослудов В. Р., Набутовский В. М.* Журн. эксперим. и теорет. физики, 1975, т. 68, с. 2177.
16. *Комник Ю. Ф.* Физика металлических пленок. М.: Атомиздат, 1979. 272 с.
17. *Noare M. R., Pal P.* Adv. Phys., 1976, v. 24, p. 645.
18. *Чижик С. П., Гладких Н. Т., Григорьева Л. К., Ларин В. И., Дукаров С. В., Кудрик И. В., Фролов В. Д.* Изв. АН СССР. Сер. Металлы, 1981, № 4, с. 73.
19. *Морохов И. Д., Чижик С. П., Гладких Н. Т., Степанова С. В.* Изв. АН СССР. Сер. Металлы, 1979, № 5, с. 210.
20. *Buffat Ph., Borel J.-P.* Phys. Rev. A, 1976, v. 13, № 6, p. 2287.
21. *Морохов И. Д., Чижик С. П., Гладких Н. Т., Григорьева Л. К., Степанова С. В.* Изв. АН СССР. Сер. Металлы, 1979, № 6, с. 159.
22. *Гладких Н. Т., Ларин В. И., Степанова С. В.* В кн.: XII Всесоюз. конф. по электронной микроскопии. М.: Наука, 1982, с. 188.
23. *Гладких Н. Т., Ларин В. И., Чекарев М. А.* В кн.: Структура и физические свойства тонких пленок. Ужгород: Патент, 1977, с. 35.
24. *Vogelsberger W. J.* Phys. D., 1970, v. 3, p. 877.
25. *Heyraud J. C., Metois J. J.* J. Cryst. Growth, 1980, v. 50, № 2, p. 571.
26. *Задумкин С. Н., Хоконов Х. Б.* Физика металлов и металловедение, 1967, т. 23, с. 565.
27. *Найдич Ю. В., Костюк Б. Д., Колесниченко Г. А., Шайкевич С. С.* В кн.: Физическая химия конденсированных фаз и их границ раздела. Киев: Наук. думка, 1975, с. 15.
28. *Иевлев В. М., Трусов Л. И., Холмянский В. А.* Структурные превращения в тонких пленках. М.: Металлургия, 1982, с. 130.
29. *Замалин В. М., Норман Г. Э., Филиппов В. С.* Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. М.: Наука, 1977, с. 228.
30. *Зимон А. Д.* Адгезия жидкости и смачивание. М.: Химия, 1974. 280 с.
31. *Задумкин С. Н., Хоконов Х. Б.* Физика металлов и металловедение, 1962, т. 13, № 5, с. 658.
32. *Хансен М., Андерко К.* Структура двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1962. 1488 с.
33. *Палатник Л. С., Федоренко А. И., Савицкий Б. И.* Изв. АН СССР. Сер. физич., 1974, т. 38, с. 2377.

Харьковский государственный
университет

Принята в печать
28.III.1985

DIMENSIONAL EFFECTS AT WETTING IN HIGH-DISPERSION SYSTEMS

*Chizhik S. P., Gladkikh N. T., Larin V. I., Grigor'eva L. K.,
Dukarov S. V., Stepanova S. V.*

Wetting in the metal — amorphous carbon and metal — metal — ionic crystal systems has been studied as a function of dispersivity of liquid and solid phases and of character of the interphase interaction. It is found that high-dispersion systems exhibit dimensional effects at wetting due to the dependence of the surface energies of the corresponding microphases on the characteristic size.